

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/55266 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 127/12,  
109/04, 109/02, 1/00

Fischbachtal (DE). **HENKE, Jürgen** [DE/DE]; Wernher  
Str. 18, 68519 Viernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00635

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM,  
DZ, GD, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,  
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, RU, SD, SG, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmelde datum:  
22. Januar 2001 (22.01.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes. und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS ELASTOMER COATING COMPOSITION AND OBJECTS COATED WITH THE SAME

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ELASTOMERBESCHICHTUNGSKOMPOSITION UND DAMIT BESCHICHTETE GEGEN-  
STÄNDE

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous elastomer coating composition and to objects that have been coated with said composition. According to the invention, said aqueous elastomer coating composition consists of the following: (a) a polymer latex consisting of an elastomer, such as fluorine rubber, hydrated or carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber and/or acrylate rubber; (b) mineral fillers such as silicates/silicone oxides, silicic acids, pyrogenic silicic acids and/or carbonates, oxides, hydroxides of bi-to tetravalent metal cations; (c) cross-linking chemicals such as aminic, peroxidic, bisphenolic or sulfur-based cross-linking systems; optionally, dispersing agents and/or emulsifiers, organic and/or inorganic pigments, defoaming agents, age-resisting agents, heat sensitizers, thickeners, wetting agents, propelling agents, foam-stabilizing agents, coagulants, thixotropy agents, acid catchers such as MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, ZnO, PbO or hydrotalcite and adhesives; and (e) water, preferably in a demineralised form, as the dispersion medium for the elastomer coating compositions.

A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine wässrige Elastomerbeschichtungskomposition und Gegenstände, die mit dieser Elastomerbeschichtungskomposition beschichtet worden sind. Erfindungsgemäß besteht die wässrige Elastomerbeschichtungskomposition aus a) einen aus einem Elastomer bestehenden Polymerlatex wie Fluorkautschuk, hydrierter oder carboxylierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Acrylnitrilbutadienkautschuk und/oder Acrylatkautschuk, b) mineralischen Füllstoffen wie Silikate/Siliziumoxide, Kieselsäuren, pyrogenen Kieselsäuren und/oder Carbonate, Oxide, Hydroxide 2- bis 4-wertiger Metallkationen, c) Vernetzungskomplexe wie aminische, peroxidische, bisphenolische oder schwefelbasierte Vernetzungssysteme, d) gegebenenfalls Dispergatoren und/oder Emulgatoren, organische und/oder anorganische Pigmente, Entschäumer, Alterungsschutzmittel, Wärmesensibilisierungsmittel, Verdicker, Netzmittel, Treibmittel, Schaumstabilisatoren, Koagulantien, Thixotropieagentien, Säurefänger wie MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, ZnO, PbO oder Hydrotalcit sowie Haftmitteln und e) Wasser bevorzugt in demineralisierter Form als Dispersionsmedium der Elastomerbeschichtungskompositionen.

WO 01/55266

## **Wäßrige Elastomerbeschichtungskomposition und damit beschichtete Gegenstände**

10 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Elastomerbeschichtungskomposition. Weiterhin betrifft die Erfindung Gegenstände die mit dieser Elastomerbeschichtungskomposition beschichtet worden sind.

15

Dichtungen kommen in fast allen technischen Anwendungen zum Einsatz. Man trennt dabei in zwei prinzipielle Bereiche, das heißt in statische und dynamische Dichtungen. Jedoch unterliegen auch statische Dichtungen dynamischen Prozessen wie thermischen Wechselbelastungen oder äußeren 20 dynamischen Kräften. Durch die ständig wachsenden Anforderungen an technische Systeme, wie zum Beispiel in Verbrennungsmotoren, muß auch das Leistungspotential der Dichtungen steigen. So müssen Dichtungen beim Einsatz im Automobilbau, zum Beispiel als Nebenaggregatdichtung oder als Zylinderkopfdichtung heute einen größeren Temperaturbereich abdecken und 25 auch gegenüber synthetischen, meist aggressiven Ölen und Kühlmitteln ihre Dichtfähigkeit behalten.

Für die Realisierung dieser gestiegenen Anforderungen an die Dichtung wurden Schichtwerkstoffe entwickelt, das heißt metallische Bleche werden mit Elastomer beschichtet. Dieser Schichtverbund besitzt durch die Kombination 30 unterschiedlichster physikalischer Eigenschaften ein sehr großes

### Eigenschaftsspektrum.

Zum einen gewährleistet der Metallträger, im allgemeinen Bleche mit einer Stärke zwischen 0,1 und 1 mm, die mechanische Festigkeit und stellt das 5 formgebende Element dar. Zum anderen ist das eigentliche dichtende Element die Elastomerschicht an einer oder an beiden Oberflächen des Metallträgers aufgebracht.

Jedoch wird nur durch die konstruktive Auslegung der Bauteile bzw. der Dichtungen das vorhandene Eigenschaftsprofil nutzbar. Denn der Metallträger 10 und eine mögliche Sickengeometrie gewährleisten die Vorspannung im Dichtspalt, so daß das Elastomer in die Rauhigkeitsriefen gepreßt wird und somit den dichtenden Formsschluß erreicht. Das Metall liefert somit die makroskopische Anpassung an die zu dichtende Geometrie und das Elastomer die Anpassung an die Mikrostruktur der vorhandenen Oberflächen. Gleichzeitig 15 bieten diese Art der Dichtungen eine erhebliche Reduzierung des Montage- und Demontageaufwandes durch die einfache Handhabung bedingt durch den eigensteifen Aufbau der Dichtung. Durch die konstruktiven Merkmale der Dichtung sind geringe notwendige Schraubenkräfte, das Abdichten schmäler Flanschstegbreiten, gute Abdichtung gegen Gase und Fluide und keine 20 Verunreinigung der Einbauumgebung durch Fasern oder Füllstoffe möglich.

Für die Fertigung der Dichtungen können prinzipiell zwei Vorgehensweisen unterschieden werden. Eine Möglichkeit besteht darin, aus dem elastomerbeschichteten Blechen mittels Schneidverfahren und/oder Stanz- und 25 Prägefertigung die Dichtungen herzustellen. Hierzu werden als Ausgangsmaterial für die Dichtungen die metallischen Bleche, meist Coilware, in sogenannte Precoating Verfahren beschichtet. Im Gegensatz dazu, werden beim Aftercoating Verfahren die Dichtungen zunächst durch Schneidverfahren und/oder Stanz- und Prägetechniken hergestellt und anschließend mit 30 Elastomer beschichtet. Beiden Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß es sich

um ein Beschichtungsverfahren für metallische Grundkörper, Coil oder Dichtungen, zur Herstellung eines Schichtverbundwerkstoffes handelt.

Aus den Dokumenten EP-A 894837 und US-A 4,503,179 sind  
5 fluorokautschukhaltige Beschichtungskompositionen und damit beschichtete Gegenstände bekannt. Dabei ist ein notwendiger Bestandteil der Beschichtungskomposition ein (thermoplastisches) Copolymer aus Tetrafluoroethylen, Hexafluoropropylen und einem Perfluorovinylether.

Weiterhin ist aus dem Dokument US-A 4,339,553 eine wäßrige  
10 Fluoroelastomer enthaltende Beschichtungskomposition bekannt. Alle darin offenbarten Beschichtungskompositionen enthalten zumindest als Teil des Füllstoffes Ruße.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, eine wäßrige  
15 Elastomerbeschichtungskomposition und mit dieser Elastomerbeschichtungskomposition beschichtete Gegenstände anzugeben, die sehr gute Haftfestigkeiten insbesondere auf metallischen Substraten und eine sehr gute Beständigkeit gegen Kühlwasserangriffe insbesondere im Automobilbau besitzen.

20

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine wäßrige Elastomerbeschichtungskomposition gelöst, die aus

- a) einen aus einem Elastomer bestehenden Polymerlatex wie Fluorkautschuk, hydrierter oder carboxylierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Acrylnitrilbutadienkautschuk und/oder Acrylatkautschuk,
- b) mineralischen Füllstoffen wie Silikate/Siliziumoxide, Kieselsäuren, pyogene Kieselsäuren und/oder Carbonate, Oxide, Hydroxide 2- bis 4-wertiger Metallkationen,
- c) Vernetzungsschemikalien wie aminische, peroxidische, bisphenolische oder schwefelbasierte Vernetzungssysteme

d) gegebenenfalls Dispergatoren und/oder Emulgatoren, organische und / oder anorganische Pigmente, Entschäumer, Alterungsschutzmittel, Wärmesensibilisierungsmittel, Verdicker, Netzmittel, Treibmittel, Schaumstabilisatoren, Koagulantien, Thixotropieagentien, Säurefänger wie  
5 MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, ZnO, PbO oder Hydrotalcit sowie Haftmitteln und  
e) Wasser bevorzugt in demineralisierter Form als Dispersionsmedium der Elastomerbeschichtungskompositionen .

Eine solche Elastomerbeschichtungskomposition ist frei von organischen  
10 Lösungsmitteln beziehungsweise enthält organische Lösungsmittel nur in einem sehr geringen Maße als handelsüblichen Bestandteil der angegebenen Zusätze. Die hergestellten elastomerbeschichteten Metallocberflächen zeigen eine sehr hohe physikalische Beständigkeit gegenüber dynamischer und statischer Beanspruchung. Die Medienbeständigkeit der elastomer-  
15 beschichteten Oberflächen beträgt eine Vielfaches gegenüber Ruß basierenden Füllsystemen auf Latexbasis und ist höher als die, der auf konventionell hergestellten Lösungsmittel basierenden Materialien.

Im allgemeinen wird der Fluorkautschuk in der Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt. Die wässrige Dispersion kann durch eine Emulsion des  
20 Fluorkautschuks, welche durch Emulsionspolymerisation erhältlich ist, hergestellt sein. Alternativ kann eine wässrige Dispersion verwendet werden, die durch Suspensions- oder Massenpolymerisation der Ausgangspolymeren hergestellt worden ist. Falls nötig, wird der Fluorkautschuk pulverisiert und mit Hilfe eines Tensides im wässrigen Medium dispergiert. Der Fluorkautschuk  
25 (FKM) ist ein hochfluoriertes, elastisches Co- und / oder Terpolymer, vorzugsweise ein elastisches Co- und/oder Terpolymer, welches Vinyliden-fluorid-Monomer-Einheiten enthält und mindestens Monomere eines anderen Fluor enthaltende ethylenisch ungesättigten Monomers enthält. Beispiel anderer Fluor enthaltender ethylenisch ungesättigter Monomere sind  
30 Hexafluorpropylen, Pentafluorpropylen, Trifluorethylen, Trifluorchloroethylen,

Tetrafluorethylen, Vinylfluorid, Perfluor(methylvinyläther), Perfluor(ethylvinyläther), Perfluor(propylvinyläther) und weitere. Unter den verschiedenen Fluorkautschuken (FKM) sind besonders Vinylidenfluorid/Hexafluoropropyle Co-Polymer und Vinylidenfluorid/Tetrafluorethylen/Hexafluorpropyle-Terpolymer bevorzugt.

Bei den Fluorkautschuk-Latices handelt es sich um aminisch, bisphenolisch oder peroxidisch vernetzbare Typen. Beispiele für die Vernetzungssysteme sind Polyamine, wie aliphatische Polyamine (zum Beispiel Triethylentetramin, 10 Tetraethylpentamin, Ethylendiamin, N,N-Dicinnamyliden-1,6-hexandiamin, Trimethylendiamin, Hexamethylendiamincarbamat, Ethanolamin, 3,9-bis (3-Aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxa-2-spiro[5.5]undekan und weitere) sowie deren Salze; aromatische Polyamine (wie zum Beispiel Diaminodiphenylmethan, Xylylendiamin, Phenylendiamin, Diaminodiphenylsulfon und weitere) sowie 15 deren Salze; modifizierte Polyamine, Polyamidamine und Polyole wie Phenol-Derivate (zum Beispiel Bisphenol AF, Hydrochinone und weitere); Polyhydroxyverbindungen, die Hydroxydgruppen vom Enoltyp besitzen (zum Beispiel Phenolharze) oder Polythiole, wie Triazinthiol, 1,6-Hexandithiol, 4,4'-Dimercaptodiphenyl, 1,5-Naphtalendithiol, und weitere. Die 20 Vernetzungssysteme schließen Vernetzungshilfen zur Beschleunigung der Vernetzung mit ein. Beispiele für Vernetzungshilfsstoffe beinhalten quaternäre Ammoniumsalze wie DBO-b (Diazabicyclo-undecen-benzylchlorid); tertiäre Amine wie DABCO (Diazabicyclooktan); quaternäre Phosphoniumsalze wie Triphenylphosphin-benzylchlorid und weitere.

25

Beispiele für peroxidische Vernetzungsschemikalien sind:

- 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butyl-peroxi-hexan
- 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butyl-peroxi-hexin-3
- Di-tert.-butyl-peroxid
- Dicumylperoxid

30

- $\alpha,\alpha'$ -Di-tert-butyl-peroxi-di-isopropyl-di-isopropyl-benzol
- Dibenzoylperoxid
- 1,1-Di-tert.-butyl-peroxi-3,3,5-trimethyl-cyclohexan.

5 Diese werden in Kombination mit sogenannten Coagentien, wie : Allylverbindungen (Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, Triallylphosphat, Triallylcitrat), Schwefel, Methacrylate (1,4-Butandioldimethacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat), N,N'-m-Phenylendimaleinsäureimide und/oder 1,2-cis-Polybutadien eingesetzt.

10 Weiterhin können Acrylnitril-Kautschuke mit einem Acrylnitrilgehalt von 20 bis 45 Gew.-%, hydrierte oder carboxylierte Acrylnitrilbutadien-Kautschuke in Verbindung mit peroxidischen oder auf Schwefel basierenden Vernetzungssystemen als Polymerlatex und zugehöriges Vernetzungssystem eingesetzt werden. Für Polymerlatices auf Basis carboxylierter Acrylnitril-Kautschuke eignet sich insbesondere auch eine Acrylat-Vernetzung mittels Metalloxiden oder Aminoplast-Formaldehyd-Vorkondensaten auch in Kombination mit auf Schwefel basierenden Vernetzungssystemen. Die Acrylat-Kautschuke (ACM) beziehungsweise deren Latices/Dispersionen werden in Verbindung mit den Standardvernetzungssystemen für ACM-Kautschuke eingesetzt. Als Dispergatoren und / oder Emulgatoren werden anionische Tenside (wie zum Beispiel Laurylsulfatsalze, Perfluoroalkylcarboxylatsalze,  $\Omega$ -Hydroperfluoroalkylcarboxylatsalze und andere), nicht ionische Tenside (wie zum Beispiel Polyethylenglykolderivate, Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Derivate, und andere), Tenside vom Harztyp (zum Beispiel Alkyl-polyethylenglykol-äther, Alkylphenyl-polyethylenglykol-äther, Alkyl-polyethylenglykol-ester, Ethylenglykol-Propylenglykol-Co-Polymeren, Polyethylenglykol-dialkylester und andere) eingesetzt.

Vorteilhafterweise enthält die wäßrige Elastomerbeschichtungskomposition auf 100 phr (parts per hundred parts of rubber) bezogen auf die Trockenmasse der Komponente a), 15 bis 400 phr der Komponente b), 1 bis 6 phr der Komponente c), 0 bis 20 phr je Komponente d) mit Ausnahme von Ruß als

5 Schwarzpigment, welches nur bis 5 phr beträgt sowie e) 0 bis 400 phr Wasser enthält. Die Zusatzmengen der Komponenten b), c), d) und des Wassers werden in Abhängigkeit von der gewünschten Viskosität der Elastomerbeschichtungskomposition und der Ausgangskonzentration des eingesetzten Polymerlatex gewählt. Die Zusammensetzung der  
10 Elastomerbeschichtungskomposition erlaubt die Verarbeitung durch Sprühbeschichtung, Streichen, Walzenauftrag, Tauchen, Siebdrucktechnik oder Float- oder Curtain-Coating. Die Schichten der Elastomerbeschichtungskomposition auf dem Werkstück können je nach Auftragsverfahren und eingestellter Viskosität 5 bis 800 µm betragen.

15

Vorteilhafterweise enthält die Elastomerbeschichtungskomposition zusätzlich einen Faserfüllstoff, wie Aramidfasern, Glasfasern, Kohlenstofffasern oder Kaliumtitanat und / oder ein eingebettetes Faservlies. Der Zusatz der genannten faserigen Füllstoffe führt zu einer Verbesserung des Relaxations-Kriechverhaltens.

20 Besonders bevorzugt ist eine wäßrige Elastomerbeschichtungskomposition, die zumindest als Teil der Komponente b) einen chemisch oberflächenmodifizierten, mineralischen Füllstoff enthält. Durch den Einsatz entsprechend modifizierter Füllstoffe werden die physikalischen Eigenschaften und die Lösungsmittelbeständigkeit der damit erhaltenen Beschichtung verbessert. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Silikate des Aluminiums, Kaliums, Natriums, Magnesiums oder Calciums, die mit Silanen und / oder Titanaten oberflächenbehandelt sind.

30

Vorteilhafterweise wird ein Polymerlatex auf Basis eines fluorhaltigen, elastomeren Co- oder Terpolymer als Komponente a), zumindest als ein Teil der Komponente b) ein durch Aminosilan oberflächenmodifizierten, mineralisch Füllstoff, wie entsprechende Wollastonite, Silikate des Aluminiums, Kaliums, 5 Natriums, Magnesiums oder Calciums, ein aminisches Vulkanisationssystem, ein Säurefänger, wie zum Beispiel Zinkoxid und interner Bindungspromotoren auf Basis von Aminosilan oder Metallacrylat-Verbindungen verwendet. Eine wäßrige Elastomerbeschichtungskomposition auf dieser Basis hat zu hervorragenden mechanischen und Lösemittelbeständigkeiten der damit hergestellten 10 Beschichtungen geführt.

Beispiele für die verwendeten Aminosilane sind

- $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,
- $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,
- 15 -  $\gamma$ -( $\beta$ -Aminoethyl)aminopropyl-trimethoxysilan,
- $\gamma$ -( $\beta$ -Aminoethyl)aminopropyl-triethoxysilan,
- $\gamma$ -( $\beta$ -Aminoethyl)-Aminopropylmethyldimethoxysilan,
- $\gamma$ -Ureidopropyltriethoxysilan oder
- $\gamma$ -( $\beta$ -( $\beta$ -Aminoethyl)-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan.

20 Alternativ dazu ist eine Elastomerbeschichtungskomposition, die einen Polymerlatex auf Basis eines fluorhaltigen, elastomeren Co- oder Terpolymer als Komponente a), zumindest als einen Teil der Komponente b) einen Epoxisilan oberflächenmodifizierten, mineralischen Füllstoff, wie entsprechende Wollastonite, Silikate des Aluminiums, Kaliums, Natriums, Magnesiums oder 25 Calciums, einem peroxidischen Vulkanisationssystem, eines Säurefängers wie Zinkoxid und eines internen Bindungspromoter auf der Basis von Epoxisilan oder Metallacrylat-Verbindungen enthält. Auch mit dieser Elastomerbeschichtungskomposition wurden Beschichtungen erzielt, die sehr gute 30 Abrieb- und Lösemittelbeständigkeiten besitzen.

Besonders bevorzugt ist eine Elastomerbeschichtungskomposition insbesondere für eine Sprühbeschichtung, die eine Viskosität im Bereich von 4 bis 28 s Durchlaufzeit (DIN-Becher 4 mm / 20°C) und eine Tropfzeit von 5 mindestens 300 h Stunden besitzt. Die Elastomerbeschichtungskomposition im angegebenen Viskositätsbereich und mit der angegebenen Topfzeit lassen sich einfach in vorhandene Anlagen integrieren. Weiterhin ist die Verarbeitungs- dauer deutlich erhöht.

10 Vorteilhafterweise führt die Viskosität der Elastomerbeschichtungskomposition insbesondere für ein Walzenauftragsverfahren auf eine Viskosität im Bereich von 150 bis 5000 cps (centi poise second) eingestellt. Durch das Walzenauftragsverfahren kann der Verbrauch an Elastomerbeschichtungs- kompositionen verringert werden, da kein Overspray eintritt, der erst aufwendig 15 rückgewonnen werden müßte.

Die Erfindung umfaßt weiterhin einen Gegenstand, insbesondere einen flächigen Gegenstand, der mit einer erfindungsgemäßen Elastomer- beschichtungskomposition beschichtet ist. Insbesondere werden Dichtungs- 20 oder Dämpfungsteile mit der erfindungsgemäßen Elastomerbeschichtungs- komposition beschichtet. Im Bereich des Automobilbaus sind das insbesondere Zylinderkopfdichtungen und Dichtungen in Nebenaggregaten, wie Kompressoren oder Kühler. Vorteilhafterweise wird die Elastomer- beschichtungskomposition auf Gegenstände aufgebracht, die eine chemisch, 25 mechanisch, thermisch und / oder durch Plasmavorbehandlung modifizierte Oberfläche besitzen. Dabei erfolgt die chemische Modifizierung der zu beschichtenden Gegenstände je nach metallischem Substrat basisch, sauer, reduzierend oder oxidierend vorzugsweise in der Gegenwart von Tensiden. Weiterhin kann eine chemische Modifizierung der Oberflächen durch 30 Phosphatieren, Zink-Phosphatieren oder Chromatieren erfolgen. Ein thermisches

Aktivieren der Oberflächen wird durch eine Behandlung bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel oberhalb 300°C vorgenommen. Die mechanische Aktivierung der Oberfläche erfolgt zum Beispiel durch Bürsten. Insbesondere das Aktivieren mit Plasma oder anderen Verfahren, die durch Einwirkung von 5 Elektronen oder Ionen die Metallocberfläche wie Modifizieren, wie zum Beispiel die Anwendung von Nieder-, Mitteldruck- oder Atmosphärenplasma oder einer Coronaentladung haben sich als vorteilhaft für die Haftfähigkeiten der Elastomerbeschichtungskomposition herausgestellt, die zu hervorragenden Bindungseigenschaften zwischen auf Wasser basierender Elastomer-10 beschichtungskomposition und Metall führen.

Zur Verbesserung der Haftfähigkeit kann der Gegenstand mit einem Haftmittel vorbeschichtet werden.

15 Besonders bevorzugt ist die Vorbeschichtung des Gegenstandes mit einem wässrigen Haftmittel, da damit der Lösemittelgehalt im Beschichtungsverfahren minimiert wird und ein umweltverträgliches Beschichtungsverfahren bereit gestellt wird. Als wässrige Haftmittel werden insbesondere Haftmittel auf Epoxiphenol-, Aminosilan- oder Schwefelsilanbasis eingesetzt.

20 Vorteilhafterweise wird der mit der erfindungsgemäßen wässrigen Elastomer- beschichtungskomposition versehende Gegenstand noch mit einer Anti- Haftbeschichtung versehen. Diese Anti-Haftbeschichtung verbessert die Nutzungseigenschaften der damit hergestellten Dichtungen, insbesondere 25 Zylinderkopfdichtungen, da sie den Austausch eventuell defekt gewordener Dichtungen dadurch vereinfachen, daß am Zylinderkopf oder an dem Motorblock verbleibende Beschichtungsreste minimiert werden. Entsprechende Anti-Haftbeschichtungen enthalten Stoffe wie Graphitharze, Wachse, Polytetrafluorethylen- (PTFE)-Dispersionen oder Molybdändisulfid (MOS<sub>2</sub>- 30 Präparationen).

**Beispiele****Vergleichsbeispiel: Rußgefüllte FKM Latexcompounds**

5 phr (parts per hundred parts of rubber) Rezept bezogen auf Kautschuktrockenmasse

FKM Latex	100
Na- Laurylsulfat	2-25
Zinkoxid	5-30
Thermax MT- Ruß	1-250
Hexamethylendiamincarbamat	1-6
Wasser	0-400

10 Vorgelegt wurde in einem 2 l Behälter der FKM Latex und nacheinander Wasser, das Tensid, das Vernetzungssystem (aminisch), Zinkoxyd und der Füllstoff eingerührt, hierzu wurde ein entsprechendes Propellerrührwerk genutzt. Die Elastomerbeschichtungskomposition wurde zur Vermeidung klumpiger Bestandteile durch ein 100 µm Sieb filtriert.

15

**Beispiel 1: Mineralisch gefüllte FKM Latexcompounds**

phr Rezept bezogen auf Kautschuktrockenmasse

FKM Latex	100
Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt	2-15
Zinkoxid	3-20

Ca-meta-silikat	5-400
N,N'-Dicinnamyliden-1,6- hexandiamin	1-6
Wasser	0-400

Vorgelegt wurde in einem 2 l Behälter der FKM Latex, Wasser und das Tensid.

Zu der Tensidlösung wurde anschließend das Vernetzungssystem (aminisch),

Zinkoxyd und beide Füllstoffe eingerührt. Hierzu wurde ein entsprechendes

5 hochtouriges Dissolverrührwerk genutzt. Die Elastomerbeschichtungskomposition wurde zur Vermeidung klumpiger Bestandteilen durch ein 100 µm Netz filtriert.

10 Beispiel 2: Mineralisch gefüllter NBR Latexcompound

phr Rezept bezogen auf Kautschuktrockenmasse

NBR Latex	100
Naphtalinsulfonäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt	1-15
Zinkoxid	2-20
Stearinsäure	0.5-3
Ca-meta-silikat	10-500
Antioxidant	1-6
Wachs	1-10
Talkum	0-50
Schwefel	0.3-5
Beschleuniger	0.3-9
Wasser	0-400

Vorgelegt wurde in einem 2 l Behälter Wasser und das Tensid. Zu der Tensidlösung wurde anschließend das Vernetzungssystem, Zinkoxid, Füllstoffe sowie weitere Zuschlagsstoffe eingerührt. Hierzu wurde ein entsprechendes hochtouriges Dissolverrührwerk genutzt. Die Dispersion wurde anschließend 5 auf einen Dreiwälzenstuhl gebracht und dann mit dem Latex vermischt.

### Beispiel 3: Gefärbte mineralische FKM Latexcompounds

10 phr Rezept bezogen auf Kautschuktrockenmasse

FKM Latex	100
Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt	0.5-15
Zinkoxid	3-20
Gecoatetes Calciummetasilikat	5-400
Organisches Pigment	1-20
Titandioxyd	0-50
N,N'-Dicinnamyliden-1,6 hexandiamin	1-6
Wasser	0-400

Vorgelegt wurde in einem 2 l Behälter Wasser und das Tensid. Zu der Tensidlösung wurde anschließend das Vernetzungssystem, Zinkoxid und der 15 Füllstoff sowie weitere Zuschlagsstoffe eingerührt. Hierzu wurde ein entsprechendes hochtouriges Dissolverrührwerk genutzt. Die Dispersion wurde anschließend auf einen Dreiwälzenstuhl gebracht und dann mit der Latex vermischt.

## Beispiel 4: Gefärbter mineralisch gefüllter FKM Latexcompound

phr Rezept bezogen auf Kautschuktrockenmasse

FKM Latex	100
Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt	1-15
Zinkoxyd	3-20
Gecoatetes Calciummetasilikat	0-300
Anorganisches Pigment	1-20
Hexamethylendiamincarbamat	1-6
Wasser	0-400

5

Vorgelegt wurde in einem 2 l Behälter Wasser und das Tensid. Zu der Tensidlösung wurde anschließend das Vernetzungssystem, Zinkoxyd und der Füllstoff und/oder das Pigment sowie weitere Zuschlagsstoffe eingerührt.

10 Hierzu wurde ein entsprechendes hochtouriges Dissolverrührwerk genutzt. Die Dispersion wurde anschließend auf einen Dreiwalzenstuhl gebracht und dann mit der Latex vermischt.

## Verfahren der Herstellung der Elastomer Metallverbundteile

15

Die in den obigen Beispielen erwähnten wasserbasierten Elastomercompounds wurden durch verschiedene Auftragsverfahren auf vorbehandelte Bleche aufgebracht zur Herstellung von Elastomer Metallverbundteilen. Die aufgebrachten Schichtdicken wurden zwischen 5 und 800 µm variiert. Die 20 Metallteilevorbehandlung erfolgte durch Entfernen von Ölresten durch thermische Behandlung oder Lösemittel. Die gereinigten Bleche wurden aktiviert und die Haftmittel (wässrig- oder lösungsmittelbasiert) zum Beispiel

durch Sprayauftrag oder Pinselauftrag aufgebracht. Bei den wässrigen Haftmitteln wurden besonders gute Benetzungseigenschaften (niedrige Randwinkel) an durch Oberflächenbehandlungen wie Plasmaaktivieren oder Chromatieren vorbehandelten Metallteilen gefunden.

5

Beispiele für den Einfluß von oberflächenmodifizierenden/aktivierenden Verfahren auf das Benetzungsverhalten am Beispiel von Edelstahl sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Kontaktwinkel (Wasser) < 45°	Kontaktwinkel (Wasser) > 45°
Plasma aktiviert	Lösungsmittel entfettet
	chromatiert
	Alkalisch entfettet
	Bürsten
	unbehandelt

10

Je kleiner der Randwinkel desto besser ist die Benetzung mit wässrigen Medien.

15 Nach Trocknung der Haftmittel, wobei die Trocknungsprogramme auf die verwendeten Lösungsmittel abgestimmt sein müssen, sind die Bleche zur Beschichtung mit der Elastomerbeschichtungskomposition vorbereitet.

Die Aufbringung der wasserbasierenden Elastomerbeschichtungskompositionen erfolgt nach den genannten Aufbringungsarten. Für Laborversuche geeignet sind die Aufbringung per Spraycoating oder per Walzenauftrag. Die Viskositäten und die Art der Aufbringung, das heißt, zum Beispiel die Anzahl der Materialaufträge bedingen die spätere Schichtdicke der Elastomerschicht.

Typische Viskositäten der Latexcompounds zum Spritzauftrag liegen im Bereich von 6-22 Sekunden Durchlaufzeit DIN-Becher 4 mm/20 °C (DIN EN 2431).

5 Die Trocknung der aufgebrachten wässrigen Elastomerbeschichtungskompositionen erfolgte durch ein auf die Schichtdicke abgestimmtes Trockenprogramm, anschließend erfolgte die je nach Kautschukart bei entsprechend hoher Temperatur notwendige Vulkanisation.

10 Prüfungen:

Die physikalisch, mechanische Güte der Elastomerschicht in Bezug auf die Verbundhaftung wurde durch folgende Verfahren beurteilt:

- Gitterschnitt-Test DIN EN 2409: Haftung in unbelasteten Zustand zu prüfen
- Pencil-hardness-test nach Toyota Werksnorm: dynam. Scherbeansprechung

15 - Biege-Test nach Toyota Werksnorm: dynamische Dehnungsbelastung

Bei den aufgeführten Prüfungen ist die Charakterisierung der Elastomerhaftung auf dem Trägerblech die wichtigste Kenngröße. Um die Haftfähigkeit zu ermitteln, werden keine absoluten physikalischen Kennwerte ermittelt, sondern vergleichende Untersuchungen durchgeführt. Beim Gitterschnitttest wird mit

20 Hilfe einer Schablone ein gitterförmiges Muster in die Oberfläche des Elastomers geschnitten. Dabei ist zu beachten, daß bis zur Oberfläche des Metalls das Elastomer durchtrennt werden muß. Danach wird über das geschnittene Gittermuster ein Klebeband fest fixiert und wider unter einem bestimmten Winkel abgezogen. Bei geringer Haftung zwischen Elastomer und

25 Metall bleiben einzelne Elastomerteile beziehungsweise Elastomerquadrate des eingeschnittenen Gitters am Klebeband haften. Über einen Vergleich mit anderen Materialien kann eine qualitative Aussage für die Haftfähigkeit unter Normalspannung gewonnen werden.

Eine weitere Variante zur Haftungsuntersuchung ist der Pencil Hardness Test.

30 Das Prinzip beruht darauf, daß unter konstantem Anpressdruck abgeflachte

Bleichstifte in einem definierten Winkel das Elastomer abtragen ohne dabei die Metallocberfläche zu beschädigen. Die Art und Intensität der Elastomerbeschädigung ist abhängig von der verwendeten Bleistifthärte. Der Wert der Bleistifthärte dient somit als Vergleichsmaßstab für unterschiedliche

5 Elastomermermischungen und deren Haftfähigkeit auf der Oberfläche. Es ist ein vergleichendes Maß der Haftfähigkeit unter Scherbeanspruchung.

Um die Haftfähigkeit unter Zugspannung vergleichend zu beschreiben, wird die Elastomerschicht eingeschnitten und exakt über dem Verlauf des Schnittes mit einem Biegeradius um 180° gebogen. Je nach Gestalt der Ablösung an der

10 Schnittkante ist gleichfalls ein qualitatives Merkmal zur Haftfähigkeit.

Weiterhin wurde die optische Qualität visuell beurteilt (Homogenität, Glanz, Oberflächenrauhigkeit). Die für den Einsatz in Medien erforderlichen Tests die zum Beispiel bei Verwendung als Zylinderkopfdichtung (ZKD) oder

15 Nebenaggregatedichtungen für Motoren vorgeschrieben sind, wurden durch Medienlagerungstests in kochendem Wasser (Sandoz Test) sowie durch Lagerung in heißen Kühlflüssigkeitsmedien (Toyota-A) nach Toyota Werksnorm (120°C, 100 Stunden sowie 150°C, 50 Stunden) mit anschließendem Kreuzschnitttest durchgeführt.

20

Weiterhin wurde der elektrische Widerstand (Durchgangswiderstand sowie Oberflächenwiderstand der wasserbasierten Elastomerbeschichtungen nach DIN IEC 93/VDE 0303 Teil 30) getestet, ein sehr hoher spezifischer Widerstand vor allem der mineralisch gefüllten Latexcompounds könnte Vorteile aufgrund 25 verringelter Korrosionsneigungen im Dichtspalt der ZKD von Verbrennungsmotoren haben.

B. Beispiele für die angewandten physikalischen Tests zur Beurteilung der Haftung von wasserbasierten Latexcompounds auf metallischen Oberflächen.

30 Kriterien:

Kreuzschnitttest	Pencil hardness test	Biegetest
< 5% = 1	Kein Abrieb = 1	Keine Ablösung = 1
< 50% = 2	Abtrag im Gummi = 2	Ablösung = 3
> 50% = 3	Vollständige Ablösung = 3	

Haftfähigkeitsgrade beurteilt anhand gemittelter physikalischer Tests  
(Kreuzschnitttest, Pencil hardness Test (2B, HB, 2H), Biegetest)

5

	Aminosilan Lösungsmittel- basiert	Aminosilan wasser- basiert	Direktbindung	Durchschnitt
Latexcompound Bsp. 3	2,1	2,0	2,9	2,2
Latexcompound Vergl.-Bsp.	1,8	2,5	2,7	2,3

## Patentansprüche

## 1. Wässrige Elastomerbeschichtungskomposition bestehend aus

5 a) einen aus einem Elastomer bestehenden Polymerlatex wie Fluorkautschuk, hydrierter oder carboxylierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Acrylnitrilbutadienkautschuk und/oder Acrylatkautschuk,

10 b) mineralischen Füllstoffen wie Silikate/Siliziumoxide, Kieselsäuren, pyogene Kieselsäuren und/oder Carbonate, Oxide, Hydroxide 2- bis 4-wertiger Metallkationen,

15 c) Vernetzungsschemikalien wie aminische, peroxidische, bisphenolische oder schwefelbasierte Vernetzungssysteme,

d) gegebenenfalls Dispergatoren und/oder Emulgatoren, organische und/oder anorganische Pigmente, Entschäumer, Alterungsschutzmittel, Wärmesensibilisierungsmittel, Verdicker, Netzmittel, Treibmittel, Schaumstabilisatoren, Koagulantien, Thixotropieagentien, Säurefänger wie MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, ZnO, PbO oder Hydrotalcit sowie Haftmitteln und

20 e) Wasser bevorzugt in demineralisierter Form als Dispersionsmedium der Elastomerbeschichtungskompositionen .

20 2. Elastomerbeschichtungskomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 phr bezogen auf die Trockenmasse der Komponente a), 15 bis 400 phr der Komponente b), 25 1 bis 6 phr der Komponente c), 0 bis 20 phr der je Komponente d) mit Ausnahme von Ruß als Schwarzpigment, welches nur bis 5 phr beträgt, sowie 0 bis 400 phr Wasser enthält.

20

3. Elastomerbeschichtungskomposition nach Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen faserigen Füllstoff wie Aramidfasern, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Asbestfasern oder Kaliumtitanat oder eingebettete Faservliese enthält.

5

4. Elastomerbeschichtungskomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest als einen Teil der Komponente b) einen chemisch oberflächenmodifizierten, mineralischen Füllstoff enthält.

10

5. Elastomerbeschichtungskomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Polymerlatex auf Basis eines fluorhaltigen, elastomeren Co- oder Terpolymer als Komponente a), zumindest als einen Teil der Komponente b) ein durch Aminosilan oder Titanate oberflächenmodifizierten, mineralischen Füllstoff wie entsprechende Wollastonite, Silikate des Aluminiums, Kaliums, Natriums, Magnesiums oder Kalziums, einem aminischen Vulkanisationssystem, einen Säurefänger wie z.B. Zinkoxid und einen wäßrigen Haftmittel und/oder internen Bindungspromotor auf Basis von Aminosilan oder Metallacrylatverbindungen enthält.

15

6. Elastomerbeschichtungskomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Polymerlatex auf Basis eines fluorhaltigen, elastomeren Co- oder Terpolymer als Komponente a), zumindest als einen Teil der Komponente b) einen Epoxisilan oder Titanate oberflächenmodifizierten, mineralischen Füllstoff wie entsprechende Wollastonite, Silikate des Aluminiums, Kaliums, Natriums, Magnesiums oder Kalziums, einem peroxidischen Vulkanisationssystem, einen Säurefänger wie z.B. Zinkoxid und einen wäßrigen und/oder

20

25

lösemittelhaltigen Haftmittel oder internen Bindungspromotor auf Basis von Epoxisilan oder Metallacrylatverbindungen enthält.

7. Elastomerbeschichtungskomposition, insbesondere für die

5 Sprühbeschichtung, nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität im Bereich von 4 bis 28 Sekunden Durchlaufzeit (DIN-Becher 4 mm/20°C) und eine Topfzeit von mindestens 300 Stunden besitzt.

10 8. Elastomerbeschichtungskomposition, insbesondere für ein Walzenauftragsverfahren, nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität im Bereich von 50 bis 6000 cps besitzt.

15 9. Gegenstand, insbesondere flächiger Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Elastomerbeschichtungskomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet ist.

20 10. Gegenstand nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er eine chemische, mechanische, thermische und / oder durch Plasmavorbehandlung modifizierte Oberfläche besitzt.

25 11. Gegenstand nach Anspruch 9 und/oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem Haftmittel vorbeschichtet ist.

12. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem wäßrigen Haftmittel vorbeschichtet ist.

30 13. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Antihaftbeschichtung versehen ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/00635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D127/12 C09D109/04 C09D109/02 C09D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 253 401 A (GRAMOS CHEMICALS INTERNATIONAL) 9 September 1992 (1992-09-09) page 3, line 1 -page 4, line 26; claims 1-23 ---	1-13
X	EP 0 838 482 A (AUSIMONT SPA) 29 April 1998 (1998-04-29) claims 1-27; examples 1,2; table 2A ---	1-8
X	DE 196 22 188 A (BAYER AG) 4 December 1997 (1997-12-04) page 3, line 43-68; examples 1,4-6,8 ---	1-8
Y	EP 0 778 327 A (KOYO SEIKO CO) 11 June 1997 (1997-06-11) claims 1-14 ---	1-13 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

22 June 2001

29/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boonen, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/00635

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 326 394 A (US ARMY) 2 August 1989 (1989-08-02) claims 1-27 -----	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

#### Information on patent family members

**International Application No.**

PCT/EP 01/00635

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2253401	A	09-09-1992	NONE		
EP 0838482	A	29-04-1998	IT	MI962216 A	27-04-1998
			JP	10130447 A	19-05-1998
			US	6111028 A	29-08-2000
DE 19622188	A	04-12-1997	AT	185353 T	15-10-1999
			CA	2206632 A	03-12-1997
			DE	59700517 D	11-11-1999
			EP	0811641 A	10-12-1997
			ES	2138415 T	01-01-2000
			JP	10067821 A	10-03-1998
			US	5852125 A	22-12-1998
EP 0778327	A	11-06-1997	JP	8048968 A	20-02-1996
			US	6003876 A	21-12-1999
			WO	9606898 A	07-03-1996
EP 0326394	A	02-08-1989	US	4843114 A	27-06-1989
			AT	89024 T	15-05-1993
			AU	3065589 A	25-08-1989
			CA	1308832 A	13-10-1992
			IL	89074 A	15-11-1992
			WO	8907121 A	10-08-1989
			US	5264290 A	23-11-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00635

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D127/12 C09D109/04 C09D109/02 C09D1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 253 401 A (GRAMOS CHEMICALS INTERNATIONAL) 9. September 1992 (1992-09-09) Seite 3, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 26; Ansprüche 1-23 ---	1-13
X	EP 0 838 482 A (AUSIMONT SPA) 29. April 1998 (1998-04-29) Ansprüche 1-27; Beispiele 1,2; Tabelle 2A ---	1-8
X	DE 196 22 188 A (BAYER AG) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Seite 3, Zeile 43-68; Beispiele 1,4-6,8 ---	1-8
Y	EP 0 778 327 A (KOYO SEIKO CO) 11. Juni 1997 (1997-06-11) Ansprüche 1-14 ---	1-13
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendeadatum des internationalen Recherchenberichts
22. Juni 2001	29/06/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Boonen, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00635

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 326 394 A (US ARMY) 2. August 1989 (1989-08-02) Ansprüche 1-27 -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
GB 2253401	09-09-1992	KEINE			
EP 0838482	29-04-1998	IT	MI962216 A		27-04-1998
		JP	10130447 A		19-05-1998
		US	6111028 A		29-08-2000
DE 19622188	04-12-1997	AT	185353 T		15-10-1999
		CA	2206632 A		03-12-1997
		DE	59700517 D		11-11-1999
		EP	0811641 A		10-12-1997
		ES	2138415 T		01-01-2000
		JP	10067821 A		10-03-1998
		US	5852125 A		22-12-1998
EP 0778327	11-06-1997	JP	8048968 A		20-02-1996
		US	6003876 A		21-12-1999
		WO	9606898 A		07-03-1996
EP 0326394	02-08-1989	US	4843114 A		27-06-1989
		AT	89024 T		15-05-1993
		AU	3065589 A		25-08-1989
		CA	1308832 A		13-10-1992
		IL	89074 A		15-11-1992
		WO	8907121 A		10-08-1989
		US	5264290 A		23-11-1993